

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-137117

(43) 公開日 平成9年(1997)5月27日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 9 D 171/00

識別記号

P L Q

庁内整理番号

F I

C 0 9 D 171/00

技術表示箇所

P L Q

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平7-297134

(22) 出願日

平成7年(1995)11月15日

(71) 出願人

000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者

落合 伸介

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化

学工業株式会社内

(72) 発明者

康乗 幸雄

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化

学工業株式会社内

(74) 代理人

弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 シラン化合物被膜の形成方法

(57) 【要約】

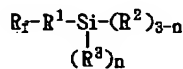
【課題】 樹脂表面上に耐久性に優れたシラン化合物被膜を容易に形成する方法を提供する。

【解決手段】 樹脂表面に、分子中に少なくとも2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する重合性化合物100重量部に対して無機化合物微粒子1~50重量部を含有する組成物を塗布、硬化して被膜を形成した後に、該硬化被膜表面にコロナ処理またはプラズマ処理を行い、次いでその処理表面に、分子中に加水分解によりシラノール基を生成する基を少なくとも1個有するシラン化合物を塗布、硬化することの特徴とする。

【特許請求の範囲】

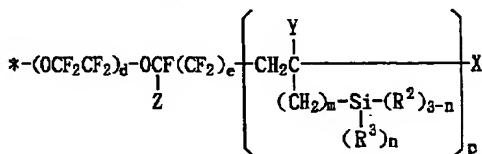
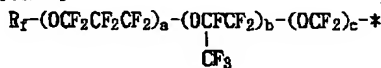
【請求項1】 樹脂表面に、分子中に少なくとも2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する重合性化合物100重量部に対して無機化合物微粒子1～50重量部を含有する組成物を塗布、硬化して被膜を形成した後に、該硬化被膜表面にコロナ処理またはプラズマ処理を行い、次いでその処理表面に、分子中に加水分解によりシラノール基を生成する基を少なくとも1個有するシラン化合物を塗布、硬化することを特徴とするシラン化合物被膜の形成方法。

【請求項2】 シラン化合物が一般式 化1
【化1】



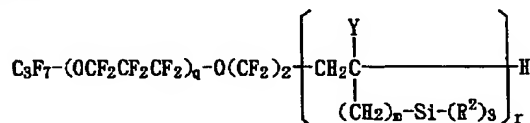
(式中、R^fは炭素数1～16の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキル基、R¹は二価の有機基、R²は加水分解可能な基、R³は水素または不活性な一価の有機基、nは0～2の整数を表す。)で示される含フッ素シラン化合物である請求項1記載の形成方法。

【請求項3】 シラン化合物が一般式 化2
【化2】



(式中、R^fは炭素数1～16の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキル基、Xはヨウ素または水素、Yは水素または低級アルキル基、Zはフッ素またはトリフルオロメチル基、R²は加水分解可能な基、R³は水素または不活性な一価の有機基、a、b、c、dは0～200の整数、eは0または1、mおよびnは0～2の整数、pは1～10の整数を表す。)で示される含フッ素シラン化合物である請求項1記載の形成方法。

【請求項4】 シラン化合物が一般式 化3
【化3】



(式中、Yは水素または低級アルキル基、R²は加水分解可能な基、rは1～10の整数を、qは1～50の整数を、mは0～2の整数を示す。)で示される含フッ素シラン化合物である請求項1記載の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂表面にシラン化合物被膜を形成する方法に関する。詳しくは樹脂表面にシラン化合物被膜を耐久性よく形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ガラスや樹脂表面に形成された無機化合物の蒸着被膜上に、シラン化合物による処理を行うことで、基材表面とシラン化合物が化学結合を形成し、様々な性能を半永久的に付与することが可能なことは従来より広く知られており、工業的にも広く利用されている。シラン化合物による処理の例として、OA機器等に使用される表示画面の前面板や眼鏡レンズ等への処理が挙げられる。表示画面の前面板や眼鏡レンズ等は、人が使用することによって、手垢、指紋、汗、化粧料等が付着する。従ってその表面をある種のシラン化合物で処理することにより、このような汚れに対して付着しにくく、あるいは汚れを拭き取りやすくする工夫がなされている。

【0003】例えば、特開平2-248480号公報や特開平6-184527号公報では、ガラス板表面にフルオロアルキルシラン化合物層からなる耐汚染性被膜を形成した物品が提案されている。また特開平6-256756号公報ではガラス板表面にフルオロアルキルシラン化合物とポリシロキサン化合物からなる耐汚染性被膜を形成した物品が提案されている。

【0004】また建築用の窓等では、雨や泥、排気ガス等による汚れが付着し、基材の透明性が失われるなどの問題を有しているため、耐汚染処理が望まれている。樹脂表面に耐汚染性を付与するに、一般にポリテトラフルオロエチレン、ポリブッ化ビニリデン等のフッ素系の樹脂を表面に被覆する等の手法がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来のシラン化合物被膜はガラス表面にのみ形成が可能であり、一般の樹脂表面上には被膜を形成させても、基材と結合を有していないために簡単に剥離するという欠点があった。また樹脂基材上にシラン化合物被膜を形成させる方法も提案されているが、その場合においても樹脂表面に二酸化珪素などの無機化合物からなる蒸着被膜等を形成させなければならず、その工程が煩雑であり、またコストも高くなるという問題があった。

【0006】一方、樹脂表面にフッ素系樹脂を被覆する手法においては、フッ素系の樹脂が基材樹脂との接着性に乏しいために、何らかの化学結合が必要である。シラン化合物は基材と化学結合を形成するための官能基を有しているが、一般の樹脂表面にはシラン化合物と反応するための官能基を有していないことが多い。

【0007】そこで本発明者は、一般の樹脂表面上にシラン化合物からなる被膜を形成する方法について鋭意検討した結果、重合性化合物および無機化合物微粒子を含有する組成物を塗布して被膜を形成させ、次いで該被膜

表面にコロナ処理またはプラズマ処理を行い、その処理表面に、加水分解によりシラノール基となる基を有するシラン化合物を塗布、硬化することによって、樹脂表面に耐久性に優れたシラン化合物被膜を形成できることを見出し、本発明に至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、樹脂表面に、分子中に少なくとも2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する重合性化合物100重量部に対して無機化合物微粒子1〜50重量部を含有する組成物を塗布、硬化して被膜を形成した後に、該硬化被膜表面にコロナ処理またはプラズマ処理を行い、次いでその処理表面に、分子中に加水分解によりシラノール基を生成する基を少なくとも1個有するシラン化合物を塗布、硬化することを特徴とするシラン化合物被膜の形成方法である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明で使用される樹脂の形状は特に制限されるものではないが、フィルムまたはシート状物が好ましく用いられる。樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース等のセルロース系樹脂、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂等が挙げられる。これらの樹脂中には、耐衝撃性向上のためのゴム、耐候性改良のための紫外線吸収剤、その他の改質用に酸化防止剤、着色剤、難燃剤等の各種添加剤が含まれていても構わない。

【0010】またこれらの樹脂として偏光特性等を付与した光学フィルムまたはシートも同様に挙げられる。フィルムまたはシートは単層でもよいし、複数の樹脂を積層したものでもよい。その厚みは、用途によって任意に選択し得るが0.01〜5mm程度である。

【0011】分子中に少なくとも2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する重合性化合物としては、多価アルコールと(メタ)アクリル酸のエステル化物や、末端にイソシアネート基を有する化合物と水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体から得られるウレタン変性(メタ)アクリルオリゴマー等が挙げられる。

【0012】多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2,2'-チオジエタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の2価のアルコール、その他トリメチロールプロパン、ペンタグリセロール、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、ジペンタグリセロール等の3価以上のアルコールが挙げられる。

【0013】該重合性化合物を硬化してなる被膜に可とう性を持たせ、ひび割れしにくくするため、上記の多価アルコールをエステル化する(メタ)アクリル酸に更に多価不飽和カルボン酸を少量加えて混合エステルとしても良い。該多価不飽和カルボン酸としては、例えば、コハク酸、テトラヒドロフタル酸、フタル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が挙げられる。

【0014】ウレタン変性(メタ)アクリルオリゴマーは、ポリイソシアネート、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等と複数の水酸基を有するオリゴマー、例えば、ポリカプロラクトンジオール、ポリテトラメチレンジオール等との反応によって生成される末端イソシアネートポリウレタンに、更に水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピルとのウレタン化反応によって得ることができる。

【0015】無機化合物微粒子は、後述するシラン化合物との反応性を高めるためのものである。用いられる無機化合物としては、例えば、二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化スズ、一酸化珪素、酸化ジルコニウム、酸化チタンなどの無機酸化物などを挙げることができる。なかでも主として二酸化珪素からなるシリカ微粒子が、価格、粒径の制御のし易さ、更にシラン化合物層との密着性の点から好ましい。

【0016】シリカ微粒子として市販のものが使用でき、例えばサイロイド72(富士デヴィソン化学製)、サイロイド244(富士デヴィソン化学製)、ミズカシルP527(水沢化学製)、アエロジルTT600(デグサ製)等が挙げられる。またシリカ微粒子としてコロイダルシリカの凝集体を用いても構わない。市販のコロイダルシリカとしては、例えば、ルドックスAM(デュポン製)、キセゾールA200(バイエルAG製)、スノーテックス-C(日産化学工業製)等が挙げられる。

【0017】無機化合物微粒子の添加量は、重合性化合物100重量部に対して、1〜50重量部、好ましくは1〜30重量部、さらに好ましくは2〜20重量部である。1重量部より少ない場合には、シラン化合物との十分な反応性が得られない。また50重量部より多い場合には硬化被膜の強度が低下するだけでなく、樹脂基材との密着性も低下するため好ましくない。

【0018】本発明の重合性化合物および無機化合物微粒子を含有する組成物には、後述の重合硬化の方法に適合する公知の重合開始剤や重合促進剤、例えばアゾ化合物、有機過酸化物のラジカル発生剤；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、アセトイン、ベンジル、ベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノン等のカルボニル化合物、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テ

トラメチルチウラムジスルフィド等の光増感剤を含ませるのが望ましい。これらの剤の添加量は、該重合性化合物100重量部に対し、0.1~10重量部であることが好ましい。

【0019】さらに硬化被膜の物性を損なわない程度に、紫外線吸収剤、光安定剤等の添加物が含まれていても構わない。該紫外線吸収剤としては、市販のベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系等が挙げられ、光安定剤としてヒンダードアミン系等が挙げられる。

【0020】重合性化合物及び無機化合物微粒子を含有する組成物を基材上に塗布する方法としては、スピン塗装、浸漬塗装、ロールコート塗装、グラビアコート塗装、カーテンフロー塗装等の通常のコーティング作業で用いられる方法が挙げられる。この際、被覆しやすくするために、あるいは被覆膜の膜厚を調整するために該原料組成物を種々の溶剤により希釈しても構わない。

【0021】被覆した組成物を硬化させるには、加熱昇温する熱重合させる方法、紫外線や電子線などの活性エネルギー線の照射による光重合させる方法がある。なかでも光重合させる方法がが簡便で好ましい。

【0022】硬化被膜の厚みは特に限定されるものではないが、1~20μmが好ましい。1μm以下だと十分なシラン化合物との反応性を高める効果が得難い、また20μm以上だと被膜にひびが入るなど膜の強度上好ましくない。なお、上記のような無機化合物微粒子を含む硬化被膜を形成したフィルムは防眩性フィルムとしてよく用いられる。

【0023】無機化合物を含む硬化被膜とシラン化合物被膜との密着性を向上させるために、該シラン化合物被膜を設ける前にコロナ処理、プラズマ処理等により無機化合物を含む硬化被膜表面を活性化処理する。なかでも操作の簡便性等からコロナ処理が好ましい。

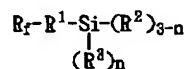
【0024】加水分解によりシラノール基となる基を有するシラン化合物としては、例えば、クロロシラン化合物、アルコキシシラン化合物、アシロキシシラン化合物、シラザン化合物等が挙げられる。

【0025】このような基を分子中に少なくとも1個有するシラン化合物としては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルトリメチルシリルアミン、N-トリメチルシリルアセトアミド、ヘキサメチルシラザン等が挙げられる。

【0026】さらに特開平7-16940号公報で示されているようなγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランのような重合性を有する化合物と他の重合性化合物との共重合体等も例として挙げることができる。また分子の末端をシラノール変成したポリジメチルシロキサンからなるシリコンオイルも同様に例として挙げられる。

【0027】また樹脂表面に撥水性、耐汚染性等を付与するために一般式 化4

【化4】



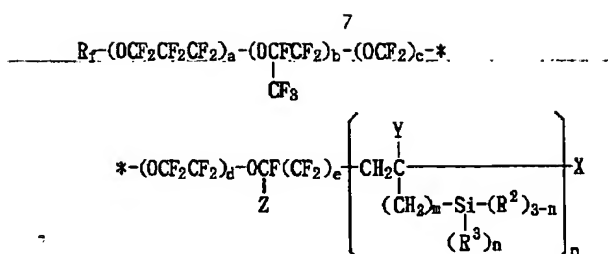
(式中、R_fは炭素数1~16の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキル基、R¹は二価の有機基、R²は加水分解可能な基、R³は水素または不活性な一価の有機基、nは0~2の整数を表す。)で示される含フッ素シラン化合物が好ましく用いられる。

【0028】式中のR_fは炭素数1~16の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキル基である。R¹は二価の有機基であり、具体的には-CH₂CH₂-, -CH₂OCH₂CH₂CH₂-, -CONHCH₂CH₂CH₂-, -CONHCH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂-, -SO₂NHCH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂OCONHCH₂CH₂CH₂-等が挙げられる。R²は加水分解可能な基であり、ハロゲン、-OR⁴、-OCOR⁴、-OC(R⁴)=C(R⁵)₂、-ON=C(R⁴)₂、-ON=CR⁶が好ましい(ただし、R⁴は脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、R⁵は水素または低級脂肪族炭化水素基、R⁶は炭素数3~6の二価の脂肪族炭化水素基である。)、さらに好ましくは、塩素、-OCH₃、-OC₂H₅である。R³は水素または不活性な一価の有機基であるが、好ましくは、炭素数1~4の一価の炭化水素基である。nは0~2の整数であるが、好ましくは0である。

【0029】このような一般式 化4で示される含フッ素シラン化合物としては、CF₃CH₂CH₂Si(OCH₃)₂、C₆F₅CH₂CH₂Si(CH₃)(OCH₃)₂、C₆F₅CH₂CH₂Si(OCH₃)₃、C₆F₅CH₂CH₂Si(OC₂H₅)₃、C₆F₅CH₂CH₂SiCl₂、(CF₃)₂CF(CF₃)CH₂CH₂Si(OCH₃)₃、C₁₀F₁₁CH₂CH₂Si(OCH₃)₃、C₁₀F₁₁CH₂CH₂SiCl₂、等が挙げられる。

【0030】更により優れた防汚性被膜を形成するために、下記一般式 化5で示される含フッ素シラン化合物が用いられる。

【化5】

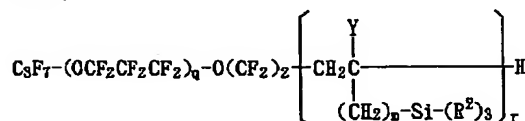


(式中、Rfは炭素数1～16の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキル基、Xはヨウ素または水素、Yは水素または低級アルキル基、Zはフッ素またはトリフルオロメチル基、R²は加水分解可能な基、R³は水素または不活性な一価の有機基、a、b、c、dは0～200の整数、eは0または1、mおよびnは0～2の整数、pは1～10の整数を表す。)

【0031】式中のRfは炭素数1～16の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキル基であるが、好ましくはCF₃ -、C₂F₅ -、C₃F₇ -である。R²は加水分解可能な基であり、ハロゲン、-OR⁴、-OCOR⁴、-OC(R⁴)=C(R⁴)₂、-ON=C(R⁴)₂、-ON=CR⁴が好ましい(ただし、R⁴は脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、R³は水素または低級脂肪族炭化水素基、R⁴は炭素数3～6の二価の脂肪族炭化水素基である。)、さらに好ましくは、塩素、-OCH₃、-OC₂H₅である。R³は水素または不活性な一価の有機基であるが、好ましくは、炭素数1～4の一価の炭化水素基である。a、b、c、dは0～200の整数であるが、好ましくは1～50であり、eは0または1である。mおよびnは0～2の整数であるが、好ましくは0である。pは1以上の整数であり、好ましくは1～10の整数である。また分子量は5×10²～1×10⁵であるが、好ましくは5×10²～1×10⁴である。

【0032】また、上記一般式化5で示される含フッ素シラン化合物の好ましい例として下記一般式化6で示される含フッ素化合物が挙げられる。

【化6】



(式中、Yは水素または低級アルキル基、R²は加水分解可能な基、rは1～10以上の整数を、qは1～50の整数を、mは0～2の整数を示す。)

【0033】これらの含フッ素シラン化合物は市販のパーフルオロポリエーテルをシラン処理することによって得ることができる。このことは、例えば、特開平1-294709号公報に開示されている。

【0034】上記のこれらシラン化合物は後述する溶媒中や塗布後に空気中の水分で加水分解してシランール基

を生成し、これがコロナ処理またはプラズマ処理された無機化合物微粒子を含有する硬化被膜と強固に結合して耐久性の良い被膜が形成されるものと考えられる。

【0035】なお、シラン化合物を塗布する際には溶剤で希釈しても構わない。溶剤としては、一般的には水が用いられるが、シラン化合物の溶解性により、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸イソブチル等のエステル類、塩化メチレン、トリクロロエチレン、クロロホルム等の塩素化炭化水素類、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール等のアルコール類のような一般的な有機溶剤を用いても良い。また前記一般式化5及び化6で示される含フッ素シラン化合物については、パーフルオロヘキサン、パーフルオロメチルシクロヘキサン、パーフルオロ-1,3-ジメチルシクロヘキサン等を希釈溶剤として用いることができる。

【0036】樹脂表面とシラン化合物との反応を促進するために、シラン化合物溶液中に希塩酸水溶液、希硫酸水溶液、リン酸水溶液、脂肪酸金属塩、金属アルコキシド等の触媒が含まれていても構わない。

【0037】シラン化合物被膜を樹脂表面上に形成させるに方法としては、通常のコーティング作業で用いられる方法、例えばスピン塗装、浸漬塗装、ロールコート塗装、グラビアコート塗装、カーテンフロー塗装等が挙げられる。また、必要に応じ塗布後に加熱乾燥される。

【0038】シラン化合物の被膜の厚さは特に限定されるものではないが、0.001～20μmが好ましい。0.001μm以下である防汚性等の効果が乏しくなり、20μm以上である被膜の強度が低下して好ましくない。また前記一般式化5及び化6で示される含フッ素シラン化合物の場合には、表面がべたつくので0.5μm以下が好ましい。

【0039】

【発明の効果】本発明により、樹脂表面上に耐久性に優れたシラン化合物被膜を容易に形成することができる。特に、防汚性に優れたシラン化合物被膜を樹脂表面上に耐久性よく形成するのに適している。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、実施例において、各種の物性の評価試験方法は以下の通りである。

(1) 接触角：接触角計(CA-A型：協和界面化学製)を使用し、室温下で直径1.0mmの水滴を針先につくり、これを測定試料の表面に触れさせて液滴をつくらせた。このときに生ずる液滴と面との角度を測定し接触角とした。

(2) 耐久性：セルロース製不織布(ベンコット：旭化成製)により、基材の表面を20往復拭き取った後に、

前述した方法で水に対する接触角を測定することで耐久性試験を行った。

(3) 指紋の付着性：表面に右手親指を三秒間押しつけて、指紋を付着させ、そのつき易さあるいは目立ち易さを目視判定した。判定基準は次の通りとした。

○：指紋の付着が少なく、付いた指紋が目立たない。

×：指紋の付着が明確に認識できる。

(4) 指紋の拭き取り性：付着した指紋をセルロース製不織布で拭き取り、指紋のとれ易さを目視判定した。判定基準は以下の通りとした。

○：指紋を完全に拭き取ることができる。

△：指紋の拭き取り跡が残る。

×：指紋拭き取り跡が残る、除去することが困難である。

【0041】参考例

(1) 重合性組成物溶液(I)の調製

固形分が30%となるようにトルエンで希釈したウレタンアクリレート系ハードコート剤(ユニディック17-806：大日本インキ製)にシリカ微粒子(サイロイド244：富士デヴィソン化学製)をハードコート固形分100重量部に対し6重量部添加し、攪拌機(Bio-Mixer：日本精機製作所製)で5分間攪拌し分散させた。

(2) 重合性組成物溶液(II)の調整

シリカ微粒子の量を20重量部とした以外は前記(1)と同様にして重合性組成物溶液を調整した。

(3) シラン化合物溶液(I)の調整

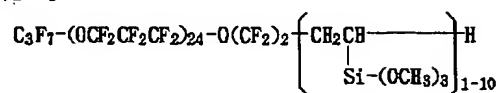
パーフルオロオクチルエチルトリメトキシシラン[$C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$]をイソプロピルアルコールで希釈し、2.0g/Lの溶液とした。この溶液100部に対し、0.1規定の塩酸水溶液を3部添加し、1時間以上攪拌した。

(4) シラン化合物溶液(II)の調整

下式化7で示されるパーフルオロポリエーテルシラン化合物(分子量：約5000、ダイキン工業(株)製)をパーフルオロヘキサンで希釈し2.0g/Lの溶液とした。

【0042】

【化7】



【0043】実施例1

200×300×0.25mmの耐衝撃アクリルフィルム(テクノロイ：住友化学工業製)を参考例で調製した重合性組成物溶液(I)中に浸漬し、30cm/分の引き上げ速度で塗布した。溶剤を揮散させた後に、120Wのメタルハライドランプ(UB0451：アイググラフィック社製)を20cmの距離から10秒間照射することにより硬化被膜を形成させた。得られた硬化被膜が形成されたフィルムをコロナ処理機(3005DW-SLR：ソフタル日本製)で400W・分/m²のエネルギーで硬化被膜表面をコロナ処理した。コロナ処理したフィルムを参考例で調製したシラン化合物溶液(I)中に浸漬し、15cm/分の引き上げ速度で塗布した。塗布後は室温条件下で一昼夜放置して溶剤を揮散させ、シラン化合物被膜を形成したフィルムを得た。評価結果を表1に示した。

【0044】実施例2

参考例で調製した重合性組成物溶液(II)を用いた以外は、実施例1と同様に行った。評価結果を表1に示した。

【0045】実施例3

参考例で調製した重合性組成物溶液(I)およびシラン化合物溶液(II)を用いた以外は、実施例1と同様に行った。評価結果を表1に示した。

【0046】実施例4

参考例で調製した重合性組成物溶液(II)を用いた以外は、実施例3と同様に行った。評価結果を表1に示した。

【0047】比較例1

シリカ微粒子を添加せずに重合性組成物溶液(I)と同様の方法で重合性組成物溶液を調整して用いた以外は、実施例3と同様に行った。評価結果を表1に示した。

【0048】比較例2

コロナ処理を行わずにシラン化合物溶液を塗布した以外は、実施例3と同様に行った。評価結果を表1に示した。

【0049】比較例3

シラン化合物被膜を形成しなかった以外は実施例1と同様に行った。評価結果を表1に示した。

【0050】

【表1】

		シリカ 微粒子 添加量	コロナ 処 理	シラン 化合物 *	接触角 (°)	耐久性 接触角 (°)	指紋の 付着性	指紋の拭 き取り性
実 施 例	1	6	有	Si-I	107.3	105.2	△	△
	2	20	有	Si-I	109.7	108.3	△	△
	3	6	有	Si-II	112.4	110.7	○	○
	4	20	有	Si-II	112.6	111.5	○	○
比 較 例	1	0	有	Si-II	108.9	85.5	○	×
	2	6	無	Si-II	108.5	85.0	○	×
	3	6	有	無	58.6	78.2	×	×

* Si-I : $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

Si-II : $\text{C}_3\text{F}_7-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_2-\text{O}(\text{CF}_2)_2-[\text{CH}_2\text{CH}(\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)]_{1-10}-\text{H}$

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成14年7月31日(2002. 7. 31)

【公開番号】特開平9-137117
 【公開日】平成9年5月27日(1997. 5. 27)
 【年通号数】公開特許公報9-1372
 【出願番号】特願平7-297134
 【国際特許分類第7版】
 C09D 171/00 PLQ
 【FI】
 C09D 171/00 PLQ

【手続補正書】
 【提出日】平成14年5月14日(2002. 5. 14)

【手続補正1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0004
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【0004】また建築用の窓等では、雨や泥、排気ガス等による汚れが付着し、基材の透明性が失われるなどの問題を有しているため、耐汚染処理が望まれている。樹脂表面に耐汚染性を付与するには、一般にポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系の樹脂を表面に被覆するなどの手法がある。

【手続補正2】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0021
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【0021】被覆した組成物を硬化させるには、加熱昇温して熱重合させる方法、紫外線や電子線などの活性エネルギー線の照射により光重合させる方法がある。なかでも光重合させる方法が簡便で好ましい。

【手続補正3】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0029
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【0029】このような一般式 化4 で示される含フッ素シラン化合物としては、
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、
 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2$ 、
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、

$\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2$ 、
 などが挙げられる。

【手続補正4】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0031
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【0031】式中のRfは炭素数1～16の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキル基であるが、好ましくは CF_3- 、 C_2F_5- 、 C_3F_7- である。R'は加水分解可能な基であり、ハロゲン、 $-\text{OR}'$ 、 $-\text{OCOR}'$ 、 $-\text{OC}(\text{R}')=\text{C}(\text{R}')_2$ 、 $-\text{ON}=\text{C}(\text{R}')_2$ 、 $-\text{ON}=\text{CR}''$ (ただし、R'は脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、R''は水素または低級脂肪族炭化水素基、R'''は炭素数3～6の二価の脂肪族炭化水素基である。)が好ましく、さらに好ましくは、塩素、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ である。R'は水素または不活性な一価の有機基であるが、好ましくは、炭素数1～4の一価の炭化水素基である。a、b、c、dは0～200の整数であるが、好ましくはaは1～50である。eは0または1である。mおよびnは0～2の整数であるが、好ましくは0である。pは1以上の整数であり、好ましくは1～10の整数である。また、一般式 化5 で示される含フッ素シラン化合物の分子量は、通常 $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ であるが、好ましくは $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ である。

【手続補正5】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0037
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【0037】シラン化合物被膜を樹脂表面上に形成させる方法としては、通常のコーティング作業で用いられる方法、例えば、スピン塗装、浸漬塗装、ロールコート塗装、グラビアコート塗装、カーテンフロー塗装などが挙げられる。また、必要に応じ塗布後に加熱乾燥される。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】シラン化合物の被膜の厚さは特に限定されるものではないが、0.001～20 μ mが好ましい。その厚さが0.001 μ m未満であると、防汚性等の効果が乏しくなり、20 μ mを越えると、被膜の強度が低下して好ましくない。また、前記一般式 化5 及び化6 で示される含フッ素シラン化合物の場合には、被膜が厚すぎると表面がべたつくので、0.5 μ m以下が好ましい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】実施例1

200×300×0.25mmの耐衝撃アクリルフィルム（テクノロイ：住友化学工業製）を参考例で調製した重合性組成物溶液（I）中に浸漬し、30cm/分の引き上げ速度で塗布した。溶剤を揮散させた後に、120Wのメタルハライドランプ（UB0451：アイグラフィック社製）を20cmの距離から10秒間照射することにより硬化被膜を形成させた。得られた硬化被膜が形成されたフィルムをコロナ処理機（3005DW-SLR：ソフタル日本製）で400W・分/m²のエネルギーで硬化被膜表面をコロナ処理した。コロナ処理したフィルムを参考例で調製したシラン化合物溶液（I）中に浸漬し、15cm/分の引き上げ速度で塗布した。塗布後は室温条件下で一昼夜放置して溶剤を揮散させ、シラン化合物被膜を形成したフィルムを得た。評価結果を表1に示した。